

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/006172

International filing date: 30 March 2005 (30.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-103933  
Filing date: 31 March 2004 (31.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 20 May 2005 (20.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 3 1 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 1 0 3 9 3 3

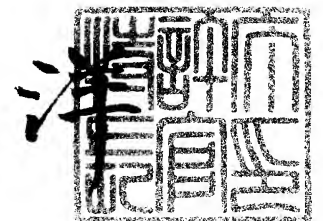
パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号  
J P 2 0 0 4 - 1 0 3 9 3 3  
The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

出 願 人  
Applicant(s): ローム株式会社

2 0 0 5 年 4 月 2 7 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	03-00441
【提出日】	平成16年 3月31日
【あて先】	特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】	H01L 31/04
【発明者】	
【住所又は居所】	京都市右京区西院溝崎町 2 1 番地    ローム株式会社内
【氏名】	齋 寛展
【特許出願人】	
【識別番号】	000116024
【氏名又は名称】	ローム株式会社
【代表者】	佐藤 研一郎
【代理人】	
【識別番号】	100098464
【弁理士】	
【氏名又は名称】	河村 洵
【電話番号】	06-6303-1910
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	042974
【納付金額】	21,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲    1
【物件名】	明細書    1
【物件名】	図面    1
【物件名】	要約書    1
【包括委任状番号】	9910321

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

基板と、該基板上に設けられ、第 1 のバンドギャップエネルギーを有する半導体からなる第 1 半導体積層部および該第 1 半導体積層部両面の少なくとも一部にそれぞれ接続して設けられる一対の第 1 電極を具備した第 1 光電変換ユニットと、該第 1 光電変換ユニット上に貼り付けられ、第 2 のバンドギャップエネルギーを有する半導体からなる第 2 半導体積層部および該第 2 半導体積層部両面の少なくとも一部にそれぞれ接続して設けられる一対の第 2 電極を具備した第 2 光電変換ユニットとを有する積層型薄膜太陽電池。

【請求項 2】

前記第 1 光電変換ユニットと第 2 光電変換ユニットとがずらせて貼り付けられることにより該貼り付けられた部分に段差が形成され、該段差により露出する前記第 1 および第 2 の光電変換ユニットの半導体層に前記第 1 および第 2 の電極のそれぞれ的一方が設けられてなる請求項 1 記載の薄膜太陽電池。

【請求項 3】

前記第 2 光電変換ユニットの表面に、第 3 のバンドギャップエネルギーを有する半導体からなる第 3 半導体積層部および該第 3 半導体積層部両面の少なくとも一部にそれぞれ接続して設けられる一対の第 3 電極を具備した第 3 光電変換ユニットが貼り付けられ、または該第 3 光電変換ユニットの表面に、さらに第 4 のバンドギャップエネルギーを有する半導体からなる第 4 半導体積層部および該第 4 半導体積層部両面の少なくとも一部にそれぞれ接続して設けられる一対の第 4 電極を具備した第 4 光電変換ユニットが貼り付けられてなる請求項 1 または 2 記載の薄膜太陽電池。

【請求項 4】

(a) 成長用基板上に、該成長用基板との整合性を有し、酸化させやすい化合物層を介して第 2 光電変換ユニットを構成する第 2 半導体積層部を形成する工程、

(b) 前記酸化させやすい化合物層を酸化させた後に、仮基板に前記第 2 半導体積層部の最表面を貼り付け、前記酸化させた化合物層を溶解させることにより前記成長用基板を除去して第 2 半導体積層部のみを前記仮基板に貼り付ける工程、

(c) 成長用基板上に、該成長用基板との整合性を有し、酸化させやすい化合物層を介して第 1 光電変換ユニットを構成する第 1 半導体積層部を形成する工程、

(d) 前記仮基板に貼り付けられた第 2 半導体積層部の表面に、該第 2 半導体積層部の一部が露出するように前記第 1 半導体積層部をずらせて、前記 (b) と同様の工程により該第 1 半導体積層部を貼り付ける工程、

(e) 該第 1 半導体積層部の表面側から金属膜を被着させることにより、少なくとも前記第 2 半導体積層部の露出面に電極を形成する工程、

(f) 前記第 1 半導体積層部の表面に本基板を貼り付けてから前記仮基板を除去する工程、および

(g) 前記第 2 半導体積層部側から金属膜を被着させることにより、少なくとも前記第 1 半導体積層部の前記第 2 半導体積層部との接着面側の露出部分に電極を形成する工程を有することを特徴とする積層型薄膜太陽電池の製法。

【請求項 5】

(a) 成長用基板上に、該成長用基板との整合性を有し、酸化させやすい化合物層を介して第 1 光電変換ユニットを構成する第 1 半導体積層部を形成し、その表面の一部に第 1 電極の一方を形成する工程、

(b) 本基板の表面に形成された電極と前記第 1 光電変換ユニットの一方の電極とが接続されるように前記第 1 半導体積層部の最表面を貼り付け、前記酸化させやすい化合物層を酸化させた酸化層を溶解させることにより前記成長用基板を除去して第 1 半導体積層部のみを前記本基板に貼り付ける工程、

(c) 成長用基板上に、該成長用基板との整合性を有し、酸化させやすい化合物層を介して第 2 光電変換ユニットを構成する第 2 半導体積層部を形成し、その表面の一部に第 2 電極の一方を形成する工程、

(d) 前記本基板に貼り付けられた第 1 半導体積層部の露出する表面の一部に第 1 電極の他方を形成し、該第 1 電極の他方と前記第 2 半導体積層部の第 2 電極の一方とが接続されるように前記第 2 半導体積層部の最表面を貼付け、前記 (b) と同様の工程により成長用基板を除去して第 2 半導体積層部のみを貼り付ける工程、および

(e) 前記本基板に貼り付けられた第 2 半導体積層部の露出する表面の一部に第 2 電極の他方を形成する工程、  
を有することを特徴とする積層型薄膜太陽電池の製法。

【請求項 6】

前記酸化させやすい化合物層が  $\text{Al}_u\text{Ga}_{1-u}\text{As}$  ( $0.5 \leq u \leq 1$ ) または  $\text{Al}_v\text{In}_{1-v}\text{As}$  ( $0.5 \leq v \leq 1$ ) である請求項 4 記載の製法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 積層型薄膜太陽電池およびその製法

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体薄膜からなる光電変換ユニットが複数個貼り付けにより積層される積層型薄膜太陽電池およびその製法に関する。さらに詳しくは、太陽光の広い波長スペクトルで効率よく電力に変換しながら、格子定数の差などに基づく結晶欠陥の問題を解消すると共に、複数の光電変換ユニット間のトンネル接合などによるロスをなくして高効率の光電変換を可能とした積層型薄膜太陽電池およびその製法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来の太陽電池としては、たとえばシリコン半導体によりpn接合を形成してその両側に電極を形成することにより、光によって対生成された電子と正孔は接合部の内部電界によって移動して、pn接合の両端に光起電力を発生し、両電極から取り出す構成になっている。しかし、シリコンのバンドギャップエネルギーは1.1 eVで赤外光付近にあり、可視光付近(2 eV)の光を受けた場合には、原理的にエネルギーの利用効率は約50%となる。このような光のエネルギーの利用効率によりシリコンの単結晶太陽電池の理論効率は最大でも45%となり、実際にはその他のロスを考慮すると28%程度となる。

【0003】

一方、このような変換率の問題を解決するため、たとえば図5に示されるように、InGaPからなる上部セル34とGaAsからなる下部セル32とをGaAsトンネル接合層33を介して積層するタンデムセル型太陽電池の構造が考えられている。すなわち、p<sup>+</sup>-GaAs基板31上にp-GaAs層321、n<sup>+</sup>-GaAs層322、n<sup>+</sup>-AlGaAs層323からなる下部セル32が積層され、その上にn<sup>++</sup>-GaAs層331、p<sup>++</sup>-GaAs層332からなるトンネル接合層33が積層され、さらにその上にp-InGaP層341、n<sup>+</sup>-InGaP層342、n<sup>+</sup>-AlInP343からなるトップセル34が順次積層され、その表面および半導体基板31の裏面に、それぞれAu電極35、36が設けられることにより形成されている(たとえば特許文献1参照)。

【特許文献1】 特開平8-162649号公報(図5)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

前述のように、バンドギャップエネルギーの異なる半導体材料を積層することにより、広い波長領域の光を吸収することを可能にするタンデム構造にすると、トンネル接合部を必要とするため、そのトンネル接合によるロスなどにより、変換効率は29%程度に留まるという問題がある。

【0005】

さらに、InGaP、GaAs、InGaAsの3ユニットを積層する太陽電池も研究されているが、InGaPとGaAsとは格子整合を比較的採りやすいものの、GaAsとInGaAsとの間の格子整合を採ることはできず、結晶性のよい半導体層を成長することができない。そのため、多段に積層しようとしても、その材料選択に制約があり、充分に変換効率の優れた太陽電池を得ることができないという問題がある。因みに上記3ユニットの積層構造で、トンネル接合によるロスや結晶欠陥によるロスが無ければ、理論変換効率では、80%程度が想定される。

【0006】

本発明は、このような状況に鑑みてなされたもので、太陽光を効率よく変換することができ、また、半導体材料の選択を制約されることなく多段に積層することができ、変換効率の優れた積層型薄膜太陽電池を提供することを目的とする。

【0007】

本発明の他の目的は、各光電変換ユニットの電極形成が簡単であると共に、積層する光

電変換ユニットの半導体層の格子定数が異なっているとしても、それぞれの結晶性を良好に維持することができる積層型薄膜太陽電池の製法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明による積層型薄膜太陽電池は、基板と、該基板上に設けられ、第1のバンドギャップエネルギーを有する半導体からなる第1半導体積層部および該第1半導体積層部両面の少なくとも一部にそれぞれ接続して設けられる一対の第1電極を具備した第1光電変換ユニットと、該第1光電変換ユニット上に貼り付けられ、第2のバンドギャップエネルギーを有する半導体からなる第2半導体積層部および該第2半導体積層部両面の少なくとも一部にそれぞれ接続して設けられる一対の第2電極を具備した第2光電変換ユニットとを有している。

【0009】

前記第1光電変換ユニットと第2光電変換ユニットとがずらせて貼り付けられることにより該貼り付けられた部分に段差が形成され、該段差により露出する前記第1および第2の光電変換ユニットの半導体層に前記第1および第2の電極のそれぞれの一方が設けられる構造にすることにより、各ユニットの電極を簡単に形成することができる。

【0010】

前記第2光電変換ユニットの表面に、第3のバンドギャップエネルギーを有する半導体からなる第3半導体積層部および該第3半導体積層部両面の少なくとも一部にそれぞれ接続して設けられる一対の第3電極を具備した第3光電変換ユニットが貼り付けられ、または該第3光電変換ユニットの表面に、さらに第4のバンドギャップエネルギーを有する半導体からなる第4半導体積層部および該第4半導体積層部両面の少なくとも一部にそれぞれ接続して設けられる一対の第4電極を具備した第4光電変換ユニットが貼り付けられる構成にすることにより、さらに広い波長領域で、光を電気に変換することができ、光の変換効率を向上させることができる。

【0011】

前記第1光電変換ユニット、第2光電変換ユニット、第3光電変換ユニットおよび第4光電変換ユニットは、たとえば  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  ( $0 \leq x < 1$ ) 半導体、 $\text{In}_z(\text{Ga}_y\text{Al}_{1-y})_{1-z}\text{P}$  ( $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 < z < 1$ ) 半導体などのMg、O、Zn、Se、Al、Ga、As、PおよびNから選ばれる元素の化合物半導体、Si、GeおよびCから選ばれる元素の単体または化合物からなる半導体により形成される半導体層が用いられる。なお、光の照射面側にバンドギャップの大きい半導体層からなる光電変換ユニットを設けることが好ましく、適当な組み合わせで選択される。

【0012】

本発明による薄膜太陽電池の製法は、(a) 成長用基板上に、該成長用基板との整合性を有し、酸化させやすい化合物層を介して第2光電変換ユニットを構成する第2半導体積層部を形成する工程、(b) 前記酸化させやすい化合物層を酸化させた後に、仮基板に前記第2半導体積層部の最表面を貼り付け、前記酸化させた化合物層を溶解させることにより前記成長用基板を除去して第2半導体積層部のみを前記仮基板に貼り付ける工程、(c) 成長用基板上に、該成長用基板との整合性を有し、酸化させやすい化合物層を介して第1光電変換ユニットを構成する第1半導体積層部を形成する工程、(d) 前記仮基板に貼り付けられた第2半導体積層部の表面に、該第2半導体積層部の一部が露出するように前記第1半導体積層部をずらせて、(b)と同様の工程により該第1半導体積層部を貼り付ける工程、(e) 該第1半導体積層部の表面側から金属膜を被着させることにより、少なくとも前記第2半導体積層部の露出面に電極を形成する工程、(f) 前記第1半導体積層部の表面に本基板を貼り付けてから前記仮基板を除去する工程、および(g) 前記第2半導体積層部側から金属膜を被着させることにより、少なくとも前記第1半導体積層部の前記第2半導体積層部との接着面側の露出部分に電極を形成する工程を有することを特徴とする。

【0013】

本発明による薄膜太陽電池の製法は、また、(a) 成長用基板上に、該成長用基板との整合性を有し、酸化させやすい化合物層を介して第1光電変換ユニットを構成する第1半導体積層部を形成し、その表面の一部に第1電極の一方を形成する工程、(b) 本基板の表面に形成された電極と前記第1光電変換ユニットの一方の電極とが接続されるように前記第1半導体積層部の最表面を貼り付け、前記酸化させやすい化合物層を酸化させた酸化層を溶解させることにより前記成長用基板を除去して第1半導体積層部のみを前記本基板に貼り付ける工程、(c) 成長用基板上に、該成長用基板との整合性を有し、酸化させやすい化合物層を介して第2光電変換ユニットを構成する第2半導体積層部を形成し、その表面の一部に第2電極の一方を形成する工程、(d) 前記本基板に貼り付けられた第1半導体積層部の露出する表面の一部に第1電極の他方を形成し、該第1電極の他方と前記第2半導体積層部の第2電極の一方とが接続されるように前記第2半導体積層部の最表面を貼付け、前記(b)と同様の工程により成長用基板を除去して第2半導体積層部のみを貼り付ける工程、および(e) 前記本基板に貼り付けられた第2半導体積層部の露出する表面の一部に第2電極の他方を形成する工程、を有する構成にすることもできる。

#### 【0014】

前記酸化させやすい化合物層が $Al_uGa_{1-u}As$  ( $0.5 \leq u \leq 1$ ) または  $Al_vIn_{1-v}As$  ( $0.5 \leq v \leq 1$ ) であれば、基板と半導体積層部との格子整合を採りやすく、また、簡単に酸化させて半導体積層部を分離しやすいため好ましい。

#### 【発明の効果】

#### 【0015】

本発明によれば、複数の光電変換ユニットのそれぞれに一对の電極が接続されているため、複数の光電変換ユニットを接合して、その電極を複数の光電変換ユニットが直列になるように接続することにより、広い波長範囲の光を電気に変換することができる。しかも、複数の光電変換ユニットの積層構造を、半導体層の連続成長により形成するのではなく、貼合せで形成することができるため、バンドギャップエネルギーが異なり、格子定数が異なる半導体層で複数個の光電変換ユニットを形成する場合であっても、格子不整合による結晶欠陥の問題を生じることなく積み重ねることができる。その結果、広い波長範囲の光を電気に変換することができ、非常に無駄のない高効率の積層型薄膜太陽電池が得られる。

#### 【0016】

また、本発明の製法によれば、複数個の光電ユニットを貼付けにより積層するため、各ユニットの半導体積層部を貼り付ける際にずらせて貼り付けることができ、そのずらせた段差部分に金属膜を真空蒸着などにより付着させることにより、各ユニットの電極を形成することができ、非常に簡単に電極を形成することができる。その結果、その電極を直列に接続するだけで、簡単に複数の波長領域の太陽電池を得ることができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0017】

つぎに、本発明の積層型薄膜太陽電池およびその製法について、図1～3を参照しながら説明をする。本発明の積層型薄膜太陽電池は、基板4上に第1のバンドギャップエネルギーを有する半導体からなる第1半導体積層部1a (11、12) およびその第1半導体積層部1aの両面の少なくとも一部にそれぞれ接続して設けられる一对の第1電極13、14を具備した第1光電変換ユニット1が設けられ、その第1光電変換ユニット1上に、第2のバンドギャップエネルギーを有する半導体からなる第2半導体積層部2a (21、22) およびその第2半導体積層部2aの両面の少なくとも一部にそれぞれ接続して設けられる一对の第2電極23、24を具備した第2光電変換ユニット2が貼り付けられている。

#### 【0018】

図1に示される例では、第2光電ユニット2上に、第3のバンドギャップエネルギーを有する半導体からなる第3半導体積層部3a (31、32) およびその第3半導体積層部3aの両面の少なくとも一部にそれぞれ接続して設けられる一对の第3電極33、34を



具備した第3光電変換ユニット3が、さらに貼り付けられている。光電変換ユニットは、このように所望の数だけ貼り付けることができ、所望の波長範囲をカバーできる。

#### 【0019】

第1光電変換ユニット1は、図1に示される例では、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  ( $0 \leq x \leq 1$ 、たとえば $x=0.7$ )のp形層11とn形層12とがそれぞれ $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ 程度の厚さで、不純物濃度が $1 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 程度にエピタキシャル成長されてpn接合層が形成された第1半導体積層部1a(11、12)が、たとえばp<sup>+</sup>形のシリコン基板4上に貼り付けられている。そして、p形層11と電気的に接続された基板4の裏面に一方の電極13が形成され、n形層12の一部表面に他方の電極14が形成されることにより、第1光電変換ユニット1が形成されている。図1に示される例では、基板4として半導体のシリコン基板が用いられ、一方の電極13が基板4の裏面に設けられているが、一方の電極13は基板4との接合面に設けられ、基板4の表面に引き出される構造に形成されていてもよい。この電極13、14は、たとえばAuなどの金属を真空蒸着などにより必要な領域に、 $0.2 \sim 1 \mu\text{m}$ 程度の厚さに成膜することにより得られる。なお、他方の電極14は、後述するように、複数の光電変換ユニット用の半導体積層部を貼り付けた後に、金属膜を成膜することにより、複数の光電変換ユニットの一方側の電極をまとめて形成することができる。

#### 【0020】

第1半導体積層部1aの $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  (たとえば $x=0.7$ )半導体は、バンドギャップエネルギーが $0.6 \text{ eV}$ 程度で、 $0.84 \sim 2 \mu\text{m}$ 程度の光が照射されると、その光によって対生成された電子と正孔は接合部の内部電界によって移動して、pn接合の両端に光起電力を発生し、両電極13、14から電圧として取り出すことができる。半導体積層部は、この例に示されるように、p形層11とn形層12との積層構造に限定されるものではなく、その間にi層を挟んだpin構造でもよい。また、n形層とp形層の上下は逆でも構わない。

#### 【0021】

基板4と貼り合わせる接着剤は、前述のように、基板4の裏面に一方の電極13を形成する場合には、たとえばAuGeNiのような導電性材料を用いる必要があるが、半導体層(p形層)11に設けた金属膜を基板4の表面上に導出して電極13を形成する場合には、たとえばポリイミドなどの非導電性材料のものでもよい。なお、基板4はこの例に示されるように、半導体基板でもよいし、金属板、非導電性基板でもよく、また、透光性でも非透光性でもよい。電極形成などの目的に応じた材料が用いられる。

#### 【0022】

図1に示される例では、この第1光電変換ユニット1も他の光電変換ユニット2、3と共に貼り付けられた後に、基板4に貼り付けられているが、基板4が半導体基板で、第1半導体積層部1aが格子整合の問題のない半導体材料であれば、直接基板4上にエピタキシャル成長することもできる。

#### 【0023】

第2光電変換ユニット2は、図1に示される例では、GaAs半導体のp形層21とn形層22とがそれぞれ $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ 程度の厚さで、不純物濃度が $1 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 程度にエピタキシャル成長されてpn接合層が形成された第2半導体積層部2aが、第1光電変換ユニット1の上に若干ずらせて貼り付けられている。そして、p形層21の一部表面に一方の電極23が、n形層22の一部表面に他方の電極24がそれぞれ形成されることにより、第2光電変換ユニット2が形成されている。この一対の電極23、24も、前述の第1光電変換ユニット1の電極と同様に形成される。なお、この場合もpin構造で半導体積層部を形成することができる。

#### 【0024】

第2半導体積層部21、22のGaAs半導体は、バンドギャップエネルギーが $1.89 \text{ eV}$ 程度で、 $650 \sim 840 \text{ nm}$ 程度の光が照射されると、その光によって対生成された電子と正孔は接合部の内部電界によって移動して、pn接合の両端に光起電力を発生し

、両電極 23、24 から電圧として取り出すことができる。なお、この半導体積層部 2a の半導体層 21、22 も、後述するように別の GaAs 基板上にエピタキシャル成長した薄膜積層部を剝離して貼り付けるこにより、格子定数の異なる  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  と接合することができる。

#### 【0025】

第3光電変換ユニット3は、図1に示される例では、たとえば  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  ( $0 \leq x < 1$ ) 半導体、 $\text{In}_z(\text{Ga}_y\text{Al}_{1-y})_{1-z}\text{P}$  ( $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 < z < 1$ ) 半導体などの Mg、O、Zn、Se、Al、Ga、As、P および N から選ばれる元素の化合物半導体、Si、Ge および C から選ばれる元素の単体または化合物からなる半導体の p 形層 31 と n 形層 32 とがそれぞれ  $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$  程度の厚さで、不純物濃度が  $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  程度にエピタキシャル成長されて p n 接合層が形成された第3半導体積層部 3a が、第2光電変換ユニット2の上に若干ずらせて貼り付けられている。そして、p 形層 31 の一部表面に一方の電極 33 が、n 形層 32 の一部表面に他方の電極 34 がそれぞれ形成されることにより、第3光電変換ユニット3が形成されている。この一対の電極 33、34 も、前述の第2光電変換ユニット2の電極と同様に、また、各光電変換ユニットを貼り付けた後に同時に形成される。なお、この場合も p i n 構造で半導体積層部を形成することができる。

#### 【0026】

第3半導体積層部 3a (31、32) の  $\text{In}_{0.49}(\text{Ga}_y\text{Al}_{1-y})_{0.51}\text{P}$  (たとえば  $y = 1$ ) 半導体は、バンドギャップエネルギーが  $1.89 \text{ eV}$  程度で、 $200 \sim 660 \text{ nm}$  程度の光が照射されると、その光によって対生成された電子と正孔は接合部の内部電界によって移動して、p n 接合の両端に光起電力を発生し、一対の電極 33、34 から電圧として取り出すことができる。なお、この半導体積層部 3a の半導体層 31、32 も、後述するように別の GaAs 基板上にエピタキシャル成長した半導体積層部を剝離して貼り付けるこにより、電極 33、34 を形成しやすいように、第2半導体積層部 2a とずらせて接合することができる。

#### 【0027】

この第1～第3の光電変換ユニット1、2、3が積層され、その各ユニットの一対の第1～第3電極が、それぞれの p n 接合が直列になるように接続されることにより、それぞれの光電変換ユニット1、2、3で発生した起電力が直列に接続されることになり、第1電極の一方の電極と第3電極の他方の電極との間に、各光電変換ユニットで発生した起電力の合計の起電力が得られる。

#### 【0028】

なお、図示されていないが、さらに、たとえば Ge 半導体からなる第4光電変換ユニットなどを同様に積層し、さらに多層にすることができる。たとえば Ge 半導体は、バンドギャップエネルギーが  $0.2 \text{ eV}$  程度で、 $2480 \sim 6200 \text{ nm}$  程度の光を吸収して電圧に変換することができる。その結果、さらに広い波長領域の光を電気に変換することができる。また、図1では3個の光電変換ユニットが積層されているが、2つの光電変換ユニットを貼付けにより積層するだけでも、格子定数の異なる半導体でも直接成長しないため積層することができ、しかも接合面における両ユニットの電極を簡単に形成することができる。できながら、所望の波長領域の光電変換ユニットを得ることができる。

#### 【0029】

つぎに、図2～3を参照しながら、本発明による積層型薄膜太陽電池の製法について説明をする。

#### 【0030】

まず、図2(a)～(b)に示されるように、たとえば GaAs からなる成長用基板5上に、その成長用基板5との整合性を有し、酸化させやすい化合物層、たとえば  $\text{Al}_u\text{Ga}_{1-u}\text{As}$  ( $0.5 \leq u \leq 1$ 、たとえば  $u = 1$ ) 層 511 または  $\text{Al}_v\text{In}_{1-v}\text{As}$  ( $0.5 \leq u \leq 1$ ) を介して第3光電変換ユニット3を構成する半導体層 31、32 を積層し、第3半導体積層部 3a を形成する。成長用基板5の導電形は n 形でも p 形でも構わない。A

1 A s 層 5 1 は、たとえば  $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$  程度形成し、その上に、たとえば p 形および n 形の  $\text{In}_{0.49}(\text{Ga}_y\text{Al}_{1-y})_{0.51}\text{P}$  (たとえば  $y=1$ ) 層 3 1、3 2 を順次  $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$  程度ずつ成長する。この p 形層と n 形層との順序は制約されない。

#### 【0031】

つぎに、この半導体層が成長された基板 5 を水蒸気雰囲気中の酸化炉に入れて、 $400 \sim 500^\circ\text{C}$  程度の温度で、 $1 \sim 20$  時間程度の酸化処理を行うことにより、図 2 (c) に示されるように、AlAs 層 5 1 を酸化させて  $\text{Al}_2\text{O}_3$  層 5 2 にする。この際、AlAs 層 5 1 は非常に Al の混晶比率が大きいため、酸化処理により AlAs 層 5 2 は酸化が顕著に進むが、他の  $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$  層 3 1、3 2 は殆ど酸化が進まず、何ら影響はない。この意味から、AlAs 層でなくても、少々 Ga が含まれた AlGaAs 層でも問題なく、また、 $\text{InAlAs}$ 、 $\text{InGaAlAs}$ 、 $\text{PSSb}$  などでもよい。要は、この上に  $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$  層などをエピタキシャル成長することができ、そのエピタキシャル成長層より遥かに酸化が進む層であればよい。

#### 【0032】

その後、図 3 (d) ~ (e) に示されるように、たとえば Si などからなる仮基板 6 に第 3 半導体積層部 3 a の最表面を貼り付け、前述の酸化させた酸化物層、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  層 5 2 を溶解させることにより成長用基板 5 を除去する。この第 3 半導体積層部 3 a の貼付けは、仮基板 6 から容易に剥離できるように、たとえばレジストにより貼り付けることができる。しかし、その他に、ポリイミド、水などにより貼り付けてもよい。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  層 5 2 の溶解は、たとえばアンモニア水に浸漬することにより、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  層 5 2 のみが溶解し、他の半導体積層部や成長用基板 5 には変化がなく、成長用基板 5 を分離することができる。しかし、その他にも、フッ酸などにより酸化物層のみを溶解することができる。

#### 【0033】

その後、GaAs からなる第 2 光電変換ユニット用の第 2 半導体積層部 2 a (2 1、2 2) を同様に成長用基板 5 上に AlAs 層 5 1 を介してエピタキシャル成長し、AlAs 層 5 1 を酸化させた後に第 3 半導体積層部 3 a 上に貼り付ける。この際、図 3 (f) に示されるように、第 2 半導体積層部 2 a を第 3 半導体積層部 3 a と若干ずらせて段差が形成されるように貼り付ける。この際の貼付けは、仮基板 6 への貼付けと異なり、このまま貼付けを維持するため、たとえば熱によるウェハ融着、 $\text{SiO}_2$  によるウェハ融着などによりしっかりと貼り付ける。そして、前述と同様に成長用基板 5 を除去することにより第 3 半導体積層部 3 a と第 2 半導体積層部 2 a との積層構造を形成する。

#### 【0034】

さらに、全く同様に成長用基板 5 上に成長した  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  ( $x=0.7$ ) 層 1 1、1 2 からなる第 1 光電変換ユニット 1 用の第 1 半導体積層部 1 a を、第 2 半導体積層部 2 a 上に若干ずらせて貼り付ける。そして、成長用基板 5 を除去することにより、図 3 (g) に示されるように、第 1 ~ 第 3 の半導体積層部 1 a、2 a、3 a が仮基板 6 上に積層される。なお、AlAs ( $\text{Al}_u\text{Ga}_{1-u}\text{As}$ ) 層 5 1 は成長用の GaAs 基板 5 と格子整合するため結晶構造を維持することができるが、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  ( $x=0.7$ ) 層は格子定数が GaAs 基板と異なるが、超薄膜基板の技術を用いることにより GaAs 基板上に成長することができる。

#### 【0035】

その後、第 1 半導体積層部 1 a の表面をレジスト膜などで覆い、第 1 半導体積層部 1 a 側から、真空蒸着などにより、Au などからなる金属膜を  $0.2 \sim 1 \mu\text{m}$  程度の厚さで成膜し、図 3 (h) に示されるように、第 2 および第 3 の半導体積層部 2 a、3 a の露出面 (p 形半導体層 2 1、3 1) に一方の電極 2 3、3 3 を形成する。この際、第 1 半導体積層部 1 a の表面全面にマスクをしないで金属膜を形成してもよいし、部分的に露出するようにマスクをして金属膜を形成し、第 1 電極の一方の電極 1 3 を形成してもよい。なお、電極 2 3、3 3 は、それぞれ p n 接合を短絡しなければ、隣接する第 1 半導体積層部 1 a または第 2 半導体積層部 2 a の半導体層と接触していても構わない。

#### 【0036】

その後、図1に示されるように、シリコン基板などからなる本基板4に第1半導体積層部1aの表面を、たとえばレジストなどにより貼り付け、アセトンなどにより仮基板6を除去する。そして、第3半導体積層部3aの露出面の一部を露出するように、表面にマスクを設け、第3半導体積層部3a側から、真空蒸着などにより、たとえばAuなどからなる金属膜を0.2~1 $\mu$ m程度の厚さ成膜し、第1~第3の半導体積層部1a、2a、3aの露出面(n形半導体層12、22、32)に第1~第3の他方の電極14、24、34を形成する。そして、本基板4の裏面に第1電極の一方の電極13を同様に真空蒸着などにより形成することにより、図1に示される構造の積層型薄膜太陽電池が得られる。

#### 【0037】

図4は、本発明による積層型薄膜太陽電池の製法の他の実施形態を説明する工程説明図である。まず、前述の図2(a)~(c)と同様に(半導体層のn形層とp形層は順番が逆であるが、その順番には制約されない)、成長用基板5上に、成長用基板5との整合性を有し、酸化させやすい化合物層(たとえばAlAs層)51を介して第1光電変換ユニットを構成する第1半導体積層部1a(12、11)を形成し、その表面の一部に第1電極の一方の電極13を形成する(図4(a)~(b)参照)。この電極13は、光の照射面と反対面になるため、外周部のみでなく、全面に設けてもよいし、外周部のみの全周に設けてもよいし、図に示されるように外周部に部分的に設けてもよい。

#### 【0038】

つぎに、図4(c)に示されるように、本基板4の表面に形成された電極13aと第1光電変換ユニットの一方の電極13とが接続されるように第1半導体積層部1aの最表面側を貼り付ける。そして、図4(d)に示されるように、AlAs層51を前述と同様の方法により酸化させて、アンモニア水などにより成長用基板5を除去する。なお、貼付けは、熱による半導体またはSiO<sub>2</sub>の融着の方法により行う。また、AlAs層51の酸化は、貼付け前に行ってもよい。

#### 【0039】

その後、図4(e)に示されるように、成長用基板の除去により露出する第1半導体積層部1aのn形層12の表面外周部に、電極材料のAuを真空蒸着などにより設けて、第1電極の他方の電極14を形成する。この電極14は、外周部の全周に設ける必要はなく、図に示されるように部分的に形成されればよい。電極の面積が小さい方が光の照射面が大きくなり好ましい。

#### 【0040】

その後、第2光電変換ユニット用の第2半導体積層部2a、第3光電変換ユニット用の第3半導体積層部3aを同様に貼り付け、最上層に設けられた第3電極の他方の電極34を本基板4上の他方の電極34aとワイヤ7により接続することにより、一方の電極31aと他方の電極33aとの間に第1~第3ユニット1~3による全起電力が出力される。この光電ユニットの積層数は、3個に限られず、前述のように、2個でもよいし、4個以上でもよい。なお、この例では、本基板4として、絶縁性基板または半導体基板もしくは導電性基板表面に絶縁膜が設けられた基板が用いられている。この基板および電極の形成法以外は、前述の例と同様である。

#### 【0041】

本発明の製法によれば、各光電変換ユニットを構成する半導体積層部を貼り付けて複数個の光電変換ユニットを積層しているため、半導体積層部を若干ずらせて貼り付けることができ、そのずらせた段差部分に電極を形成することができるし、また、図4に示されるように、それぞれのユニットに電極を形成しながら積層することができるため、いずれの方法によっても、各ユニットごとに両電極を簡単に形成することができる。その結果、この電極をワイヤボンディングなどにより自由に接続したり、直接電極同士を接続することができ、各光電変換ユニットが直列になるように接続することにより、広い波長領域の光を起電力に変換することができ、非常に高効率の太陽電池を得ることができる。

#### 【0042】

さらに、本発明の製法によれば、貼付けにより複数個の光電ユニットを積層しているた

め、広い波長領域を変換するため、バンドギャップエネルギーが大きく異なり、格子定数の異なる半導体層を積層する場合でも、格子欠陥の殆ど生じない半導体積層部を貼り合わせることができ、半導体の材料制約を受けることなく、所望の波長領域の光電変換ユニットを積層することができる。

【 0 0 4 3 】

その結果、本発明によれば、所望の波長領域の光を変換する半導体積層部を何層でも積層することができ、非常に高効率の積層型薄膜太陽電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 4 4 】

【図 1】 本発明による太陽電池の一実施形態の構造を示す断面説明図である。

【図 2】 図 1 の太陽電池の製造工程を説明する図である。

【図 3】 図 1 の太陽電池の製造工程を説明する図である。

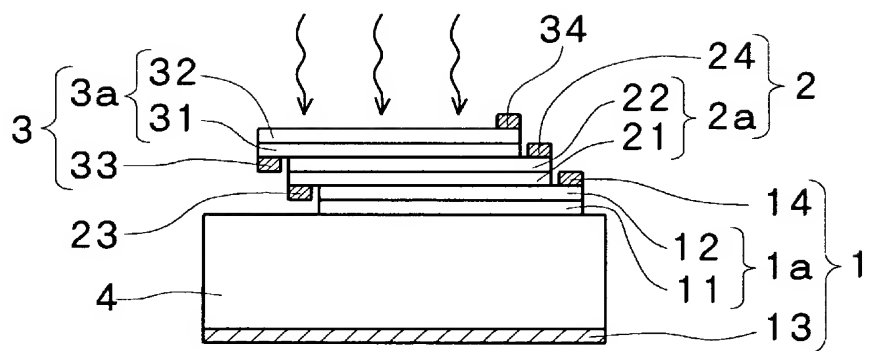
【図 4】 本発明による太陽電池の他の製造工程を説明する図である。

【図 5】 従来のタンデム型太陽電池の構造を説明する図である。

【符号の説明】

【 0 0 4 5 】

- |         |            |
|---------|------------|
| 1       | 第 1 光電ユニット |
| 1 a     | 第 1 半導体積層部 |
| 2       | 第 2 光電ユニット |
| 2 a     | 第 2 半導体積層部 |
| 3       | 第 3 光電ユニット |
| 3 a     | 第 3 半導体積層部 |
| 4       | 基板         |
| 1 3、1 4 | 一対の第 1 電極  |
| 2 3、2 4 | 一対の第 2 電極  |
| 3 3、3 4 | 一対の第 3 電極  |



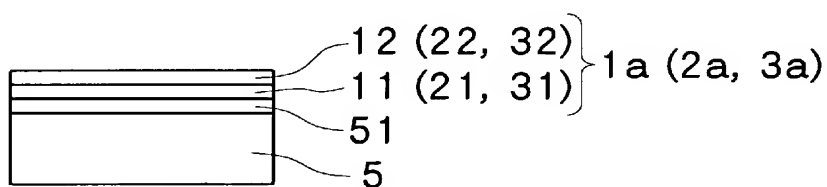
- |     |            |          |            |
|-----|------------|----------|------------|
| 1   | 第 1 光電ユニット | 3 a      | 第 3 半導体積層部 |
| 1 a | 第 1 半導体積層部 | 4        | 基板         |
| 2   | 第 2 光電ユニット | 1 3, 1 4 | 一対の第 1 電極  |
| 2 a | 第 2 半導体積層部 | 2 3, 2 4 | 一対の第 2 電極  |
| 3   | 第 3 光電ユニット | 3 3, 3 4 | 一対の第 3 電極  |

【図 2】

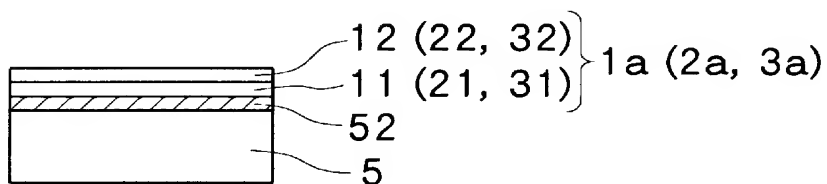
(a)

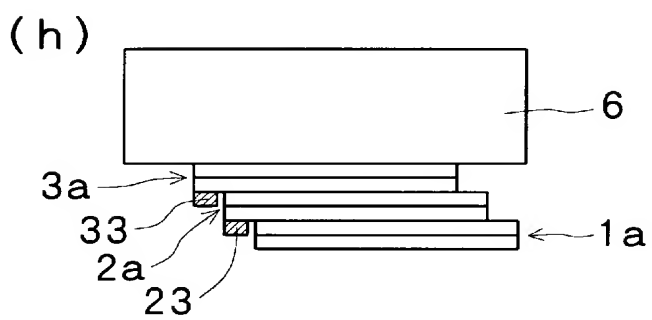
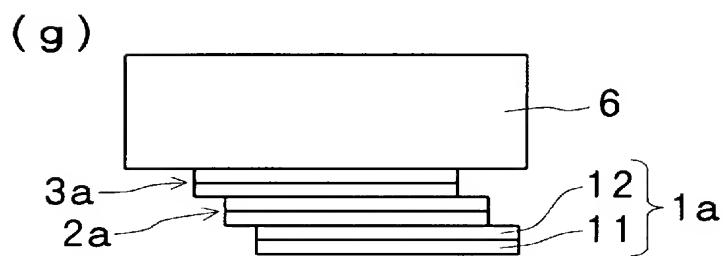
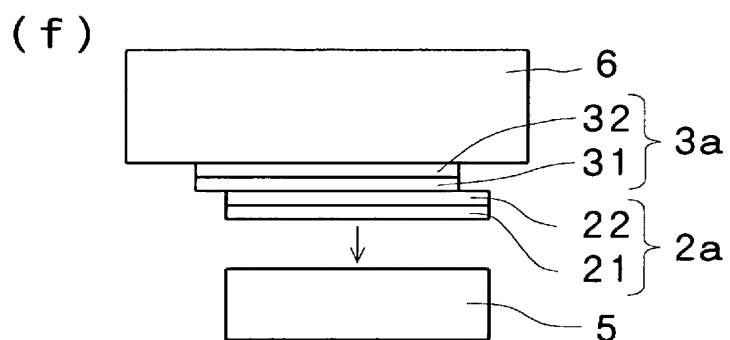
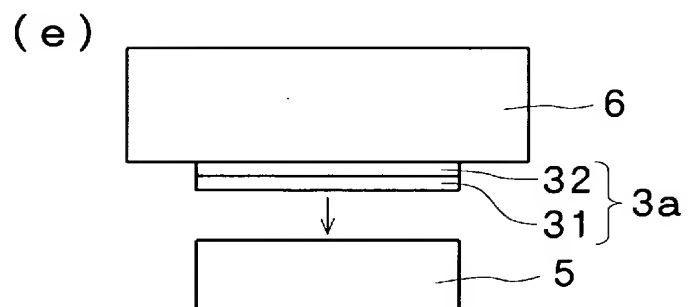
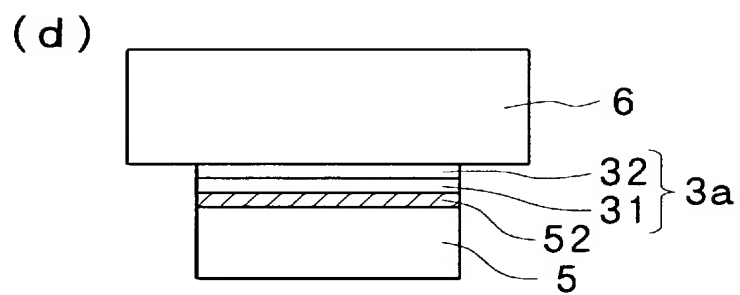


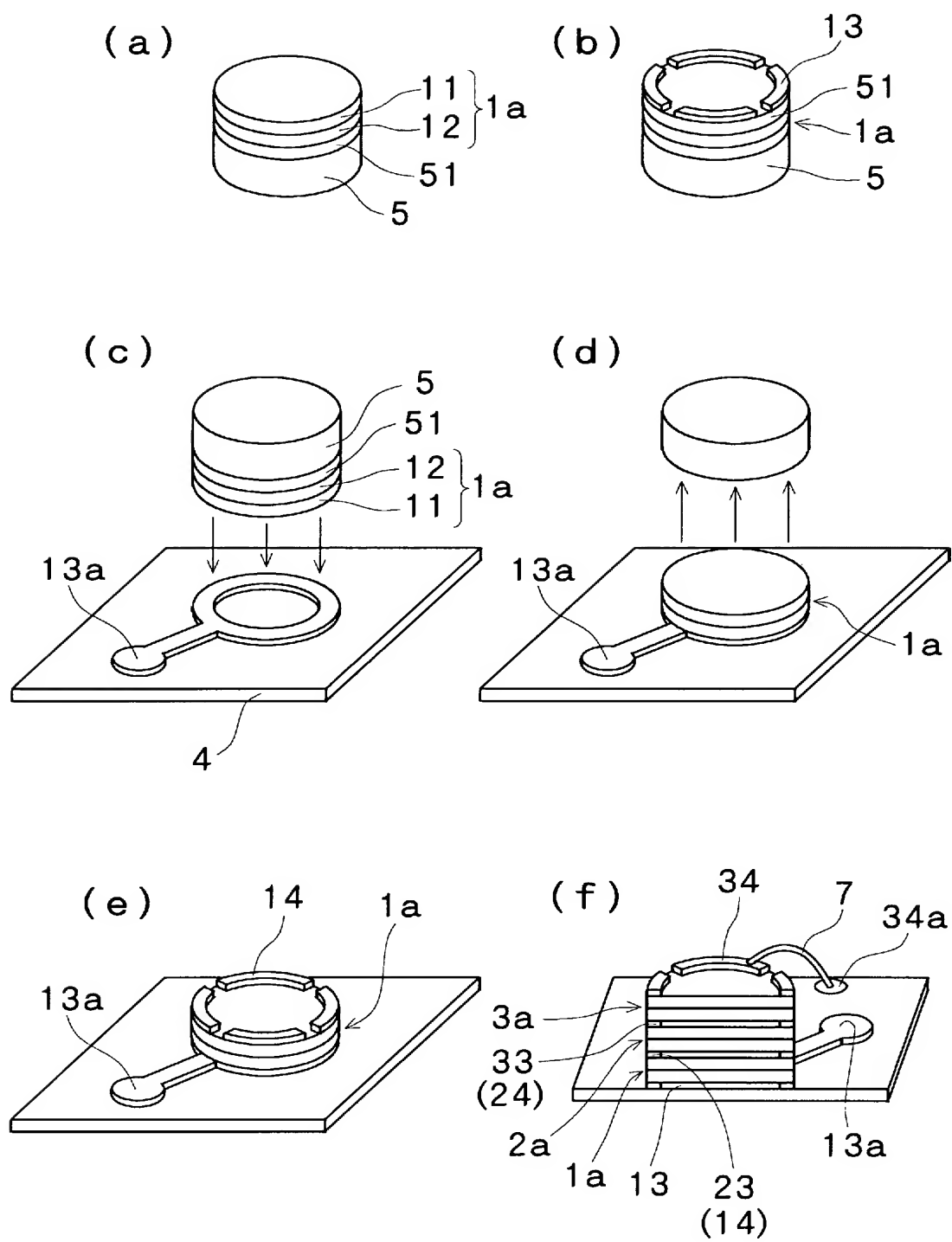
(b)



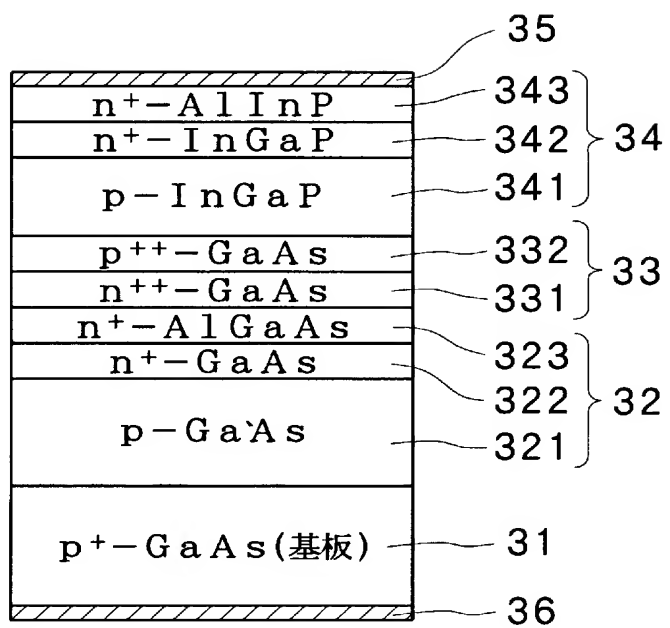
(c)











【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 太陽光を効率よく変換することができ、また、半導体材料の選択を制約されることなく多段に積層することができ、変換効率の優れた積層型薄膜太陽電池およびその製法を提供する。

【解決手段】 基板 4 上に第 1 のバンドギャップエネルギーを有する半導体からなる第 1 半導体積層部 1 a 一对の第 1 電極 1 3、1 4 を具備した第 1 光電変換ユニット 1 が設けられ、その上に、第 2 のバンドギャップエネルギーを有する半導体からなる第 2 半導体積層部 2 a および一对の第 2 電極 2 3、2 4 を具備した第 2 光電変換ユニット 2 が貼り付けられている。さらに、その上に第 3 のバンドギャップエネルギーを有する半導体からなる第 3 半導体積層部 3 a および一对の第 3 電極 3 3、3 4 を具備した第 3 光電変換ユニット 3 が貼り付けられてもよく、所望の数だけ貼り付けることができる。

【選択図】 図 1

## 出願人履歴

0 0 0 1 1 6 0 2 4

19900822

新規登録

京都府京都市右京区西院溝崎町 2 1 番地  
ローム株式会社